Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität
Breslau.

Erweiterungen zur Acidimetrie.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Willy Wegner.

Promotion: 22. Dezember 1923.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schles. Buchdruckerei u. Verlag Karl Vater, Breslau 10, Matthiasstr. 12

Referent: Prof. E. Rupp.

Rigorosum: 7. November 1923.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.

Die Kostspieligkeit von Jod und Jodkalium gab Veranlassung, für pharmazeutisch und technisch wichtige Präparate, deren quantitative Ermittlung und Gehaltsbestimmung zumeist jodometrisch erfolgt, nach einer acidimetrischen Bestimmungsweise zu fahnden.

I. Acidimetrische Bestimmungsweisen mit schwefliger Säure.

Es gelingt, mit Anwendung von Schwefligsäurelösung eine Reihe leicht reduzierbarer Agentien, wie Wasserstoffperoxid, Chlor, Brom, Chlorate, Bromate, Jodate, Perjodate, Persulfate, Selenige Säure acidimetrisch zu bestimmen.

Das betreffende Präparat wird mit reichlich Schwefligsäurelösung versetzt, der Ueberschuss nach entsprechender Einwirkungsdauer durch Aufkochen verjagt und nach dem Erkalten die gebildete Schwefelsäure bezw. Schwefelsäure nebst saurem Reaktions- produkt mit n — oder $n/_{10}$ — Lauge (Methylorange oderbesser Methylrot als Indikator) titriert.

Unvermeidlichem Schwefelsäuregehalt der Schwefligsäurelösung wird durch einen zeitweiligen Blindversuch Rechnung getragen, bei dem im jeweils angewandten Schwefligsäurevolumen das Schwefeldioxyd in der Hitze verflüchtigt und nach dem Erkalten die vorhandene Schwefelsäure titriert wird. Dieser Alkaliblindverbrauch wird bei den eigentlichen Versuchen in Abzug gebracht.

Umsetzungsgleichungen:	Reaktionsdauer:
1. $H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$ 1 ccm n-Lauge = 0,017 g H_2O_2;	kalt, 2-3 Minuten.
2. $Cl_2 + SO_2 + 2\ H_2O = H_2SO_4 + 2\ HCl$ 1 ccm $n/_{10}$-Lauge = 0,001 773 g Cl;	kalt, sofort,
3. $Br_2 + SO_2 + 2\ H_2O = H_2SO_4 + 2\ HBr$ 1 ccm $n/_{10}$-Lauge = 0,003 996 g Br;	kalt, sofort.
4. $KClO_3 + 3\ SO_2 + 3\ H_2O = KCl + 3\ H_2SO_4$ 1 ccm $n/_{10}$-Lauge = 0,0020 427 g $KClO_3$;	kalt, 30 Minuten. heiss, 15-20 Minuten.
5. $KBrO_3 + 3\ SO_2 + 3\ H_2O = KBr + 3\ H_2SO_4$ 1 ccm $n/_{10}$-Lauge = 0,002 785 g $KBrO_3$	kalt, 25 Minuten. heiss 15 Minuten.

6. $KJO_3 + 3\ SO_2 + 3\ H_2O = KJ + 3\ H_2SO_4$ 1 ccm n/$_{10}$-Lauge = 0,0035667 g KJO_3;	kalt, 20 Minuten. heiss, 15 Minuten.
7. $KJO_4 + 4\ SO_2 + 4\ H_2O = KJ + 4\ H_2SO_4$ 1 ccm n/$_{10}$-Lauge = 0,002875 g KJO_4;	kalt, sofort.
8. $(NH_4)_2S_2O_8 + SO_2 + 2\ H_2O = (NH_4)_2\ SO_4 + 2\ H_2SO_4$ 1 ccm n/$_{10}$-Lauge = 0,0057065 g $(NH_4)_2S_2O_8$;	SO_2 = Ueberschuss sofort in der Hitze verflüchtigt.
9. $2\ H_2\ SeO_3 + 4\ SO_2 + 2\ H_2O = Se_2 + 4\ H_2SO_4$ 1 ccm n/$_{10}$-Lauge = 0,0032304 g H_2SeO_3 (Phenolphthalein als Indikator).	SO_2 = Ueberschuss sofort in der Hitze verflüchtigt. Solange kochen, bis das Selen sich zusammenballt.

II. Acidimetrische Bestimmungsweisen mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung.

Für Chlorwasser und Bromwasser ergibt sich ein noch einfacheres Kaltverfahren mittels überschüssiger wasserstoffperoxydhaltiger Lauge. Chlor, bezw. Brom reagieren mit Lauge unter Bildung von Halogenid + Hypohalogenit. Dieses wird durch Wasserstoffperoxyd momentan und quantitativ zu Halogenid reduziert, während elementarer Sauerstoff entweicht:

$$2\ NaOH + Cl_2 + H_2O_2 = 2\ NACl + H_2O + O_2$$
$$2\ NAOH + Br_2 + H_2O_2 = 2\ NaBr + 2\ H_2O + O_2$$

Schwefelwasserstoff mit ebensolcher Lösung in der Hitze behandelt, erfährt eine quantitative Oxydation zu Schwefelsäure:

$$H_2S + 4H_2O_2 = H_2SO_4 + 4H_2O.$$

Die Laugenüberschüsse werden in üblicher Weise (Methylrot als Indikator) zurückgemessen.

1 ccm n/$_{10}$-Lauge = 0,003546 g Cl., 0, 007992 g Br., 0,001704 g H_2S.

III. Bromometrische Titrationsbestimmungen von Superoxyden.

Die jodometrische Bestimmung der Superoxyde von Mangan und Blei wurde in eine bromometrische umgewandelt, indem man das mit Salzsäure entwickelte Chlor nicht in Jodkalium-, sondern alkalische n/$_{10}$-Arsenigsäurelösung überdestilliert und einen Ueberschuss hieran mit Kaliumbromat nach Györy[1]) zurücktitriert:

$$2\ PbO_2 = 4\ Cl = As_2O_3;\ 2\ MnO_2 = 4\ Cl = As_2O_3$$
$$3\ As_2O_3 + 2\ KBrO_3 + 2\ HCl = 2\ KCl + 2\ HBr + 3\ As_2O_5$$

1 ccm n/$_{10}$-Arsenigsäurelösung = 0,00435 g MnO_2; 0,011945 g PbO_2

---

[1]) Zeitschrift analyt. Ch. 32, 415 (1893).